

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-003417

(43)Date of publication of application : 09.01.1996

(21)Application number : 06-260968 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1994 (72)Inventor : MAEDA MUTSUMI YASUI TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 05269418 Priority date : 04.10.1993 Priority country : JP
06106317 22.04.1994 JP

(54) COLORED COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a colored compsn. which is used to prepare a colored thermoplastic resin compsn. which can be molded under a wide variety of molding conditions without lowering the properties thereof and without involving breakage and permanent deformation, and has a great freedom of a pattern capable of being imparted thereto.

CONSTITUTION: A colored compsn. has a gel content of at least 60wt.%, and comprises (1) 100 pts.wt. crosslinked block copolymer component made up of molecular chains of a base block copolymer comprising (A) a polymer black(s) mainly comprising arom. vinyl monomer units and (B) a polymer block(s) mainly comprising conjugated diene monomer units, and (2) 0.001-20.0 pts.wt. at least 1 colorant component selected from among org. pigments, inorg. pigments and org. dyes, provided that the molecular chains of the base block copolymer are crosslinked with one another via crosslinkage sites contg. at least 1 kind of bond selected from among an imide band, an amide bond, an ester bond and a urethane bond. The colored compsn. is used to prepare a colored thermoplastic resin compsn., from which a colored thermoplastic resin molded product is produced.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-3417

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 53/02	L M A			
C 0 8 J 3/22	C E R			
C 0 8 K 3/00				
5/00				

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平6-260968	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月3日	(72) 発明者	前田 睦 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願平5-269418	(72) 発明者	安井 武 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社
(32) 優先日	平5(1993)10月4日	(74) 代理人	弁理士 清水 猛 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平6-106317		
(32) 優先日	平6(1994)4月22日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 着色体組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 物性を低下させず、成形条件の幅が広く、成形時に破断や永久的変形を起こさず、付与できる模様の自由度が大きい着色体組成物、および着色熱可塑性樹脂組成物。

【構成】 主としてビニル芳香族単量体単位からなる重合体ブロック(A)と、主として共役ジエン単量体単位からなる重合体ブロック(B)とから構成されるベースブロック共重合体の分子鎖から成る架橋ブロック共重合体成分(1)100重量部；及び有機顔料、無機顔料、有機染料から選ばれる少なくとも1種の着色剤成分(2)0.001~20.0重量部；を包含してなるゲル含有率が60重量%以上である着色体組成物であって、該ベースブロック共重合体の分子鎖がイミド結合、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合の中から選ばれる少なくとも1種の結合を含有する架橋部を介して架橋されている着色体組成物、並びに着色熱可塑性樹脂組成物から製造れた着色熱可塑性樹脂成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主としてビニル芳香族単量体単位からなる少なくとも 1 つの重合体ブロック (A) と、主として共役ジエン単量体単位からなる少なくとも 1 つの重合体ブロック (B) とから構成されるベースブロック共重合体の分子鎖から成る架橋ブロック共重合体成分 (1) 100 重量部；及び有機顔料、無機顔料、有機染料から選ばれる少なくとも 1 種の着色剤成分 (2) 0.001 ~ 20.0 重量部；を包含してなるゲル含有率が 60 重量 % 以上である着色体組成物であって、該ベースブロック共重合体の分子鎖がイミド結合、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合の中から選ばれる少なくとも 1 種の結合を含有する架橋部を介して架橋されている着色体組成物。

【請求項 2】 重合体ブロック (B) が、主として水素添加共役ジエン単量体単位からなる重合体ブロックである請求項 1 記載の着色体組成物。

【請求項 3】 さらに希釈剤を含有し、ゲル含有率が 10 ~ 80 重量 % である請求項 1 または 2 記載の着色体組成物。

【請求項 4】 押出機を用いて製造される請求項 1 ~ 3 のいずれかの項記載の着色体組成物。

【請求項 5】 熱可塑性樹脂と請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の着色体組成物を含有し、ゲル含有率が 0.1 ~ 50 重量 % の着色熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 押出機を用いて製造される請求項 5 記載の着色熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 5 または 6 記載の着色熱可塑性樹脂組成物から製造される着色熱可塑性樹脂成形体であって、着色体組成物が熱可塑性樹脂中に平均粒子径 10 ~ 30000 μm の粒子として分散している着色熱可塑性樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、着色体組成物（即ち、装飾剤組成物）に関する。更に詳細には、主としてビニル芳香族単量体単位からなる少なくとも 1 つの重合体ブロック (A) と、主として共役ジエン単量体単位からなる少なくとも 1 つの重合体ブロック (B) とから構成されるベースブロック共重合体の分子鎖から成る架橋ブロック共重合体成分 (1)；及び有機顔料、無機顔料、有機染料の中から選ばれる少なくとも 1 種の着色剤成分 (2)；を包含してなるゲル含有率が 60 重量 % 以上である着色体組成物であって、該ベースブロック共重合体の分子鎖がイミド結合、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合の中から選ばれる少なくとも 1 種の結合を含有する架橋部を介して架橋されている着色体組成物に関する。更に本発明は、熱可塑性樹脂と上記の着色体組成物（装飾体組成物）を含有する着色熱可塑性樹脂組成物、及び上記の着色熱可塑性樹脂組成物から製造される

着色熱可塑性樹脂成形体に関する。本発明の着色体組成物は熱可塑性樹脂との熔融接着性、耐熱性、形状安定性等に優れているので、この着色体組成物を含有する本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いて、例えば射出成形などの成形を行うと、家庭電気機器や OA 機器等の外装部品、家具、洗面具、浴槽、楽器等の本体等、装飾性に優れた明瞭な斑点模様や石目調模様等を有し、且つ、機械的強度に優れたさまざまな着色熱可塑性樹脂成形体を得ることができる。

【0002】

【従来の技術】 従来より熱可塑性樹脂の成形品に斑点模様、石目調模様等の装飾性を付与する技術が数多く開示されている。斑点模様の技術としては、特開昭 49-17831 号公報に熱可塑性樹脂中に装飾剤としてマイカ粒子を分散し、補強剤として短い繊維状物質を分散する方法が開示されている。また、石目調の例としては、特開平 2-153971 号公報に着色されたアルミニウム粒子を特定量樹脂中に分散する手法が開示され、また、木目調・石目調の模様を得る方法の例としては、特開昭 55-142613 号公報に着色したグラフト化ポリフェニレンエーテル樹脂を装飾剤とし、これを樹脂に混入した後、特定の温度で射出成形する方法が開示されている。さらに、架橋重合体を装飾剤として用いる方法としては、特開昭 50-105760 号公報にジビニルベンゼンを用いて架橋した微粒子状重合体を石目剤として用い、PMMA 樹脂に石目調を付与する方法が開示されている。また、特開平 2-103254 号公報には非アミン系硬化剤で硬化され、かつ染料と顔料を含有してなるエポキシ樹脂粒子を石目剤として用いる石目調樹脂組成物に関する技術が開示され、また、特開平 3-200841 号公報（米国特許第 5151324 号に対応）には顔料を含有する架橋ポリオレフィン合成樹脂用着色材料として用いる技術が開示されている。さらに、特開平 3-28148 号公報にはメチルメタクリレート系樹脂に対し、無機質充填剤及び着色剤を含有するメタクリレート系樹脂架橋体を石目剤として用いる技術が開示されている。しかしながら、特開昭 55-142613 号公報に開示された方法では、装飾模様を保持するため、また、石目剤から樹脂への染料、顔料の移動を抑制するために、成形条件が極めて限定されるという問題がある。即ち、この文献の技術においては、例えば、装飾剤を混入する熱可塑性樹脂として耐衝撃性ポリスチレン樹脂を用いる場合、射出成形の最適温度範囲は 180 ~ 210 $^{\circ}\text{C}$ という狭い範囲に限定されている。また、この温度範囲は低すぎるので、得られる成形体は表面仕上げ、及び金型のキャビティ形状の再現性に劣る。また、特開昭 50-105760 号公報の方法、特開平 2-103254 号公報の方法、特開平 3-200841 号公報の方法では、石目剤自身の耐衝撃性、引張伸度が不十分なため樹脂の物性が低下する。さらに、特開平 3-28148

号公報の方法では、架橋剤にラジカル開始剤を使用しているため石目剤を構成する樹脂の分子劣化が避けられず、得られた石目調樹脂成形体は十分な物性を有していない。従って、これらの公報に記載の従来の樹脂装飾化技術は、成形条件が極めて限定されるという問題があったり、また、装飾剤と樹脂との界面接着力、装飾剤の伸度が不十分なこと、さらに、架橋時の構成分子の劣化で石目剤の物性が低下する等の理由から、得られる成形体は耐衝撃性、引張伸度等に劣るなどの問題が有り、産業界の要求を満足するものではない。

【0003】更に、上記の特開昭49-17831号公報や特開平2-153971号公報に開示された技術、即ち、マイカやアルミ等を樹脂装飾剤として使用する技術では、ピンゲート金型等、樹脂射出口が小さい金型を用いる射出成形では、樹脂成形体に射出口内径より大きな装飾模様を付与することは極めて困難である。また、射出口内径より小さな模様剤も樹脂射出時のせん断力等により、変形、破断が起り成形体内の模様剤は本来の形状を保てない等の問題がある。

【0004】一方、熱可塑性樹脂の物性を改良する手段として該熱可塑性樹脂と相溶性の良好な熱可塑性エラストマーを添加する技術が広く用いられているが、着色した熱可塑性エラストマーを装飾剤として用い、安定して斑点模様等の装飾性模様のある熱可塑性樹脂成形体提供するような従来技術はない。即ち、従来の熱可塑性エラストマーは、熔融加工時の模様剤粒子の形状安定性が不十分であり、石目調等の樹脂装飾剤としては不適當であった。

【0005】また、従来の熱可塑性エラストマーを着色して装飾剤として用いると、熔融混練時に染料や顔料がマトリックス樹脂等、装飾剤に接触する周囲の成分中に拡散し色目が混濁する等の問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このような状況下、本発明者らは上記の従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、意外にも、主としてビニル芳香族単量体単位からなる少なくとも1つの重合体ブロック(A)と、主として共役ジエン単量体単位からなる少なくとも1つの重合体ブロック(B)とから構成されるベースブロック共重合体の分子鎖から成る架橋ブロック共重合体成分(1)；及び着色剤成分(2)；を包含してなるゲル含有率が60重量%以上である着色体組成物であって、該ベースブロック共重合体の分子鎖がイミド結合、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合の中から選ばれる少なくとも1種の結合を含有する架橋部を介して架橋されている着色体組成物は、熱可塑性樹脂との熔融接着性、耐熱性、形状安定性等に極めて優れることを見出した。また、この着色体組成物を含有する熱可塑性樹脂組成物を用いて、例えば射出成形などの成形を行うと、射出成形時に着色剤成分がマトリックス樹脂等周囲の接触成分

へ拡散せず、通常の樹脂の成形条件を用いても、明瞭な装飾模様を持つ成形体を得られるばかりでなく、得られる熱可塑性樹脂成形体は衝撃強度等の重要な物性にも優れるものであることを見出した。

【0007】さらに、本発明の着色体組成物は変形能と変形後の形状復原性に優れ、従来成形不可能であった、金型のゲート径よりも大きな装飾模様を有する樹脂成形体の製造が可能であることを見出した。これらの知見に基づき本発明を完成するに至った。従って、本発明の1つの目的は、従来の樹脂装飾化技術の種々の問題を解決する優れた着色体組成物、即ち、着色・装飾される熱可塑性樹脂の物性を低下させず、成形条件の幅が広く、成形時に破断や永久的変形を起こさず、さらに樹脂成形体に付与できる模様の自由度が大きい着色体組成物(即ち、装飾剤組成物)、を提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、熱可塑性樹脂と上記の着色体組成物を含有する成形性に優れた着色熱可塑性樹脂組成物、を提供することにある。本発明の更に他の目的は、上記の着色熱可塑性樹脂組成物から製造される、装飾性と機械的強度の両方に優れた着色熱可塑性樹脂成形体、を提供することにある。本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行う以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明によれば、主としてビニル芳香族単量体単位からなる少なくとも1つの重合体ブロック(A)と、主として共役ジエン単量体単位からなる少なくとも1つの重合体ブロック(B)とから構成されるベースブロック共重合体の分子鎖から成る架橋ブロック共重合体成分(1)100重量部；及び有機顔料、無機顔料、有機染料の中から選ばれる少なくとも1種の着色剤成分(2)0.001~20.0重量部；を包含してなるゲル含有率が60重量%以上である着色体組成物であって、該ベースブロック共重合体の分子鎖がイミド結合、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合の中から選ばれる少なくとも1種の結合を含有する架橋部を介して架橋されている着色体組成物が提供される。

【0010】本発明の着色体組成物においては、重合体ブロック(B)が、主として水素添加共役ジエン単量体単位からなる重合体ブロックであることが特に好ましい。本発明の着色体組成物は、所望により更に希釈剤を含有し、ゲル含有率が10~80重量%、好ましくは30~60重量%の着色体組成物であってもよい。また、熱可塑性樹脂と本発明の着色体組成物を含有し、ゲル含有率が0.1~50重量%の本発明の着色熱可塑性樹脂組成物は、成形加工することで石目調等の斑点模様に装飾化した着色熱可塑性樹脂成形体を得ることができる。本発明の着色熱可塑性樹脂組成物を用いて成形加工を行

う場合、幅広い成形条件での成形が可能である。

【0011】ゲル含有率が0.1～50重量%の着色熱可塑性樹脂組成物から製造される本発明の着色熱可塑性樹脂成形体においては、着色体組成物が熱可塑性樹脂中に平均粒子径10～30,000μmの粒子として分散しており、該着色熱可塑性樹脂成形体は明瞭な石目調等の優れた装飾模様を呈する。さらに、本発明における上記の着色体組成物及び着色熱可塑性樹脂組成物は、押出機を用いて製造することができる。以下に本発明について、更に詳しく説明する。

【0012】本発明の着色体組成物の架橋ブロック共重合体成分(1)の製造に使用し得るブロック共重合体は、主としてビニル芳香族単量体単位からなる少なくとも1つの重合体ブロック(A)と、主として共役ジエン単量体単位からなる少なくとも1つの重合体ブロック(B)とから構成されるベースブロック共重合体(以下屢々単に「ブロック共重合体」と称する)の分子鎖、またはこのベースブロック共重合体を水素添加して得られる水添ベースブロック共重合体(以下屢々単に「水添ブロック共重合体」と称する)の分子鎖に、少なくとも1種の官能基が導入されている変性ブロック共重合体である。官能基の導入方法としては、ブロック共重合体に対してグラフト付加することにより導入する方法や、重合体ブロック(A)及び(B)と共に共重合することにより主鎖に導入する方法等がある。導入する官能基の種類は特に限定されないが、水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸無水物基の中より選ばれた少なくとも1種の官能基が有利である。

【0013】本発明で用いられる変性ブロック共重合体としては、ベースブロック共重合体にカルボン酸基とカルボン酸無水物基から選ばれた少なくとも1種の基を有する分子単位が結合したグラフト変性ブロック共重合体、及び/又は、水添ベースブロック共重合体に同様のグラフトを行ったグラフト変性水添ブロック共重合体が特に有利に用いられる。即ち、主としてビニル芳香族単量体単位からなる重合体ブロック(A)を「A」とし、主として共役ジエン単量体単位からなる重合体ブロック(B)を「B」とすると、例えば、

A-B、

A-B-A、

A-B-A-B、

A-B-A-B-A、

(A-B)_n、Si、

(A-B-A)_n、Si

等の構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体に不飽和カルボン酸を付加反応させることにより製造したグラフト変性ブロック共重合体、及び/又は、上記のブロック共重合体を水素添加したビニル芳香族化合物-水添共役ジエン化合物ブロック共重合体に不飽和カルボン酸を付加反応させることにより製

造したグラフト変性水添ブロック共重合体、が特に有利に用いられるものである。

【0014】本発明におけるブロック共重合体は、ビニル芳香族単量体単位を5～60重量%、好ましくは10～55重量%含み、共役ジエン単量体単位または水添共役ジエン単量体単位を40～95重量%、好ましくは45～90重量%含むものである。また、このブロック共重合体中の主としてビニル芳香族単量体単位からなる重合体ブロック(A)は、ビニル芳香族単量体単位の単独重合体ブロックの構造を有するか、または、ビニル芳香族単量体単位を50重量%以上、好ましくは70重量%以上、更に好ましくは90重量%以上含有する、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位または水添共役ジエン単量体単位との共重合体ブロックの構造を有するものである。

【0015】主として共役ジエン単量体単位または水添共役ジエン単量体単位からなる重合体ブロック(B)は、共役ジエン単量体単位または水添共役ジエン単量体単位の単独重合体ブロックの構造を有するか、もしくは、共役ジエン単量体単位または水添共役ジエン単量体単位を50重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上含有する、共役ジエン単量体単位または水添共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位との共重合体ブロックの構造を有するものである。

【0016】また、主としてビニル芳香族単量体単位からなる重合体ブロック(A)及び主として共役ジエン単量体単位または水添共役ジエン単量体単位からなる重合体ブロック(B)においては、それぞれのブロック中のビニル芳香族単量体単位、および共役ジエン単量体単位または水添共役ジエン単量体単位の分布は特に限定されず、分布がランダムでも、テーパード(分子鎖の長手方向に沿ってモノマー成分含量が連続的に増加または減少するもの)でも、ブロック状でもよく、またはこれらの任意の組み合わせから成るものでよい。

【0017】また、主としてビニル芳香族単量体単位からなる重合体ブロック(A)および主として共役ジエン単量体単位または水添共役ジエン単量体単位からなる重合体ブロック(B)のいずれについても、ブロックが2個以上ある場合は、各重合体ブロックはそれぞれが同一構造であってもよく、または異なる構造であってもよい。ブロック共重合体におけるビニル芳香族単量体単位を提供するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレン、1,1'-ジフェニルエチレン等の内の1種または2種以上が選ばれ、中でもスチレンが好ましい。

【0018】また、ブロック共重合体における共役ジエン単量体単位または水添共役ジエン単量体単位を水添によって得るための共役ジエン単量体単位を提供する共役

ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等の内の1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソブレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。さらに、重合体ブロック(B)においては、そのブロックにおけるマイクロ構造は特に限定されないが、例えば、ポリブタジエンブロックにおいては、1, 2-ビニル結合量が10~65%、好ましくは20~55%であるポリブタジエンブロックが好ましい。

【0019】また、上記した構造を有する本発明に供するブロック共重合体または水添ブロック共重合体は、通常、数平均分子量が5,000~1,000,000、好ましくは10,000~500,000であり、本発明の組成物を製造する際の架橋効率と組成物の物性、及び加工性とのバランスを保持する上からは30,000~300,000が更に好ましい範囲であり、分子量分布〔重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)〕は好ましくは10以下である。重量平均分子量及び数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラム法により求めることができ、この場合、標準ポリスチレンを分子量基準とする。さらに、ブロック共重合体または水添ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組み合わせであっても良い。

【0020】上記水添ブロック共重合体の製造方法の例として、特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒等を用いて不活性溶媒中でブロック共重合体を合成し、次いで、例えば、特公昭42-8704号公報(豪州特許出願公開第6453173号及びカナダ国特許出願公開第815575号に対応)、特公昭43-6636号公報(米国特許第3333024号に対応)に記載された方法、好ましくは特公昭63-5401号公報(米国特許第4501857号に対応)に記載された方法により、不活性溶媒中、水素添加触媒の存在下で水素添加して、本発明に供する水添ブロック共重合体を製造することができる。その際、ブロック共重合体の共役ジエン単量体単位に基づく脂肪族二重結合の内、少なくとも80%を水素添加することが好ましく、水素添加率が80%未満では、耐候性、耐熱変色性が十分とはいえない。この水添率は100%でもよい。

【0021】重合体ブロック(A)のビニル芳香族単量体単位及び所望により重合体ブロック(B)に共重合されているビニル芳香族単量体単位に基づく芳香族二重結合の水素添加率については特に制限はないが、水素添加率を20%以下にするのが好ましく、水素添加率が20%を越えると、熱可塑性樹脂との相溶性やブロック共重合体の物性が低下する。水添ブロック共重合体中に含まれる未水添の脂肪族二重結合の量及び未水添の芳香族二重結合の量は、赤外分光法、核磁気共鳴スペクトル法等

によって求めることができる。

【0022】次いで、上記のブロック共重合体または水添ブロック共重合体に不飽和カルボン酸、またはその誘導体を溶液状態、または熔融状態において、ラジカル開始剤を使用もしくは使用せずして付加することにより、カルボン酸付加ブロック共重合体(以下屢々「変性ブロック共重合体」と称する)またはカルボン酸付加水添ブロック共重合体(以下屢々「変性水添ブロック共重合体」と称する)が得られる。この付加変性が可能なブロック共重合体または水添ブロック共重合体は、上記規定したものであればいずれでも用いることができる。

【0023】また、ブロック共重合体または水添ブロック共重合体に付加される不飽和カルボン酸の例としては、マレイン酸、ハロゲン化マレイン酸、イタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等やこれらジカルボン酸の無水物等が挙げられる。これらの中では無水マレイン酸が特に有効である。

【0024】これら変性ブロック共重合体または変性水添ブロック共重合体を製造するための変性反応を行う方法としては、本発明では特に限定しないが、得られた変性ブロック共重合体または変性水添ブロック共重合体のゲル等の好ましくない成分を含んだり、その熔融粘度が著しく増大して加工性が悪化する等の問題が発生する製造法は好ましくなく、好ましい方法としては、例えば、押出機中でラジカル開始剤存在化で、ブロック共重合体または水添ブロック共重合体と不飽和カルボン酸とを反応する方法がある。

【0025】ブロック共重合体または水添ブロック共重合体への不飽和カルボン酸の付加量は、ブロック共重合体または水添ブロック共重合体100重量部当たり20重量部以下が好ましく、10重量部以下がさらに好ましい。付加量が20重量部を超えても、それ以下にくらべて改良の効果の増加は殆ど見られない。本発明で用いる不飽和カルボン酸は一種または、二種以上混合して使用できる。

【0026】変性ブロック共重合体または変性水添ブロック共重合体に軟化剤を添加して使用することができる。軟化剤は、一般にゴム及びプラスチック等に用いられる柔軟剤であり、石油系軟化剤、脂肪族系軟化剤、合成有機化合物の各種の化合物が挙げられ、具体的には、例えば、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、アロマ系プロセスオイル、ワセリン、パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリブテン、アマニ油、大豆油、エゴキシ化大豆油、ジオクチルフタレート、ステアリン酸エステル、ジオクチルアジベート等のエステル系可塑剤などを挙げることができ、その他、目的によっては、熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーを軟化剤として使用できる。

【0027】上記軟化剤は、本発明の着色体組成物に柔軟性、流動性を付与するために所望により添加される。その配合量については特に限定はないが、好ましくは、変性ブロック共重合体または変性水添ブロック共重合体 100 重量部に対し、200 重量部以下である。200 重量部を超える場合、得られた組成物を含有する成形体表面に軟化剤のブリードアウトが生じたり機械的物性の低下を生ずる場合がある。但し、軟化剤として、熱可塑性樹脂、または熱可塑性エラストマーを用いる場合、軟化剤の配合量は、好ましくは、変性ブロック共重合体または変性水添ブロック共重合体 100 重量部に対し、900 重量部以下である。

【0028】また、変性ブロック共重合体または変性水添ブロック共重合体に、装飾しようとする熱可塑性樹脂との相溶化助剤を添加してもよい。相溶化助剤は、一般にゴム及びプラスチック等に用いられる相溶化助剤であり、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、その他の高分子化合物を相溶化助剤として使用できる。相溶化助剤は、本発明の着色体組成物と装飾しようとする熱可塑性樹脂との溶融接着特性を改善する。その配合量は特に限定しないが、好ましくは、変性ブロック共重合体または変性水添ブロック共重合体 100 重量部に対し、1900 重量部以下である。1900 重量部を超える場合、得られる成形体にブリードアウトが生じたり、着色体組成物の本来の耐衝撃性、引張伸度が低下し、成形体の機械的物性が低下する。

【0029】本発明で使用できる相溶化助剤とは、例えば、装飾しようとする熱可塑性樹脂がポリスチレン、ゴム強化ポリスチレン樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂の場合、ポリスチレンまたは、スチレンとカルボン酸基、無水マレイン酸基、エポキシ基、アミド基、水酸基等から変性ブロック共重合体の変性剤の種類によって適宜選ばれる、変性ブロック共重合体及び変性水添ブロック共重合体と反応しない官能基を構造に含むビニル化合物（例えば、変性（水添）ブロック共重合体の官能基がカルボン酸基の場合は、カルボン酸基を含むビニル化合物）、または、オレフィン化合物との共重合体が好ましく使用される。また、装飾しようとする熱可塑性樹脂がポリエチレン、ポリプロピレン等ポリオレフィン樹脂、またはポリアセタール樹脂の場合、相溶化助剤として、ポリオレフィンまたは、オレフィンと上記官能基を含む化合物との共重合体が好ましく使用される。また、装飾しようとする熱可塑性樹脂が ABS、AS 樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂の場合、スチレン及び、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、オレフィン、または上記官能基を構造内に含むビニル化合物の内少なくとも 1 種以上よりなる共重合体が相溶化助剤として好ましく使用できる。

【0030】また、装飾しようとする熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂の場合、スチレン及び、アクリロニ

リル、アクリル酸、アクリル酸エステル、オレフィン、または上記官能基を構造内に含むビニル化合物の内少なくとも 1 種以上よりなる共重合体とポリカーボネート樹脂との混合物が好ましく使用できる。その他の熱可塑性樹脂の装飾化に使用する場合、その熱可塑性樹脂と相溶性、接着性のある高分子化合物等が相溶化助剤として好ましく使用できる。以上、着色体組成物の相溶化助剤について例示したがこれらを 1 種または 2 種以上混合して使用することができる。また、例示以外のものでも熱可塑性樹脂との溶融接着性を改善、または保持するものであれば、相溶化助剤として使用できる。

【0031】着色剤成分（2）としては、所望の有機顔料、無機顔料、有機染料の中から選ばれる 1 種または 2 種以上を用いることができる。着色剤成分（2）の好ましい使用量としては、変性ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体または変性水添ブロック共重合体 100 重量部に対し、着色剤成分（2）の添加量は 0.001~20.0 重量部である。

【0032】顔料、染料の例としては、モノアゾ及び縮合アゾ系、アンスラキノン系、イソインドリノン系、複素環系、ペリノン系、キナクリドン系、ペリレン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、フタロシアニン系等の有機顔料、酸化チタン、カーボンブラック、チタンイエロー、酸化鉄、群青、コバルトブルー、焼成顔料、メタリック顔料例えばアルミニウム粒子等の金属粒子、マイカ、パール顔料等の無機顔料、アンスラキノン系、複素環系、ペリノン系等の有機染料が挙げられる。上記顔料、染料を任意に混合して着色することもできる。

【0033】変性ブロック共重合体または変性水添ブロック共重合体の着色法は通常の樹脂や熱可塑性エラストマーの着色法が採用できる。即ち、変性ブロック共重合体または変性水添ブロック共重合体に対し、好ましくは 0.1~20 重量%の顔料、染料を混合後、押出機、ブラベンダー、加熱攪拌機等を用い溶融混練し着色変性ブロック共重合体または着色変性水添ブロック共重合体を得る。

【0034】着色変性ブロック共重合体または着色変性水添ブロック共重合体を架橋する方法としては、ベースブロック共重合体に導入された官能基が、例えば、カルボン酸基またはカルボン酸無水物基である場合、カルボン酸または無水カルボン酸と反応する官能基またはこれらと交換反応する化学結合を 1 分子中に 2 個以上含む架橋剤と反応する方法がある。

【0035】本発明では、架橋剤として、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、エポキシ基、カルボン酸基、カルボン酸無水物基の中から選ばれる官能基を 2 個以上有する化合物が特に有効に用いられる。具体的には、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2,5-ジメチル-3-

ヘキシン-2, 5-ジオールなどの脂肪族系ジオール類、ビスフェノール-A, 2, 3, 5-トリメチルヒドロキノンなどの芳香族系ヒドロキシ化合物、トリメチロールプロパンジグリセロール、ペンタエリスリトール、レゾルシン等のポリオール類、エチレンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、p, p'-ジアミノシクロヘキシルメタン等の脂環式ジアミン類、o, m, p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン類、ジエチルトリアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のポリアミン類、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート類、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル等のジグリシジル化合物、トリスエポキシプロピルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物、N, N'-ジエチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチル-20 N'-ジブチルエタノールアミン、モノ-、ジ-、トリ-エタノールアミン等のアルキルエタノールアミン類、イソプロパノールアミン、3-アミノプロパノール、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、2-アミノ-4-クロロフェノール、ロイコー-1、4-ジアミノアントラキノン等が挙げられる。

【0036】また、水酸基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸基、カルボン酸無水物基の中から選ばれた官能基を2個以上含有する高分子化合物としては、上記の官能基を有する単量体または、該単量体と共重合し得る他のビニル化合物をラジカル重合することにより得られる官能基含有重合体の他に、官能性化合物をポリ付加またはポリ縮合することにより得られる重合体であり、重合体主鎖、側鎖または、末端の位置に架橋反応可能な官能基、好ましくは、水酸基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸基、カルボン酸無水物基の中から選ばれた官能基を2個以上有する重合体である。例えば、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリグリコール類、エチレン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル単位がケン化されたエチレンビニルアルコール共重合体、両末端に水酸基を有する液状ポリブタジエン、エポキシ樹脂、エチレン-グリシジルメタアクリレート共重合体等が挙げられ、上記記載の重合体の1種または、2種以上用いることができる。

【0037】上記架橋剤の使用に際しては、架橋効率の面からは分子量が小さい化合物が好ましく、着色熱可塑性樹脂組成物や着色熱可塑性樹脂成形体の製造作業等における健康への被害防止や安全性等の面からは分子量が大きい化合物がよく、従って上記架橋剤の分子量は40~30, 000の範囲が好ましい。より好ましくは分子

量は50~2, 000の範囲であり、更に好ましくは分子量は100~500の範囲である。

【0038】上記架橋剤の配合量としては、上記の着色変性ブロック共重合体または着色変性水添ブロック共重合体100重量部に対し、0.01~50重量部、好ましくは0.5~20重量部の範囲から選ばれ、架橋変性ブロック共重合体成分(1)の架橋度を調整することができる。着色変性ブロック共重合体または着色変性水添ブロック共重合体を上記のようにして架橋すると、ブロック共重合体の分子鎖がイミド結合、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合から選ばれた少なくとも1種の結合を含有する架橋部を介して架橋され、こうして架橋着色ブロック共重合体または架橋着色水添ブロック共重合体、即ち、本発明の着色体組成物が得られる。

【0039】着色変性ブロック共重合体または着色変性水添ブロック共重合体の架橋を効果的に促す手段として、着色変性ブロック共重合体または着色変性水添ブロック共重合体と架橋剤とを混合し、熔融または溶解してから反応に十分な温度で攪拌または混練する方法が採用できる。本発明においては、押出機、ニーダー等の熔融混練機を用いた架橋法が有効であり、架橋による押出機の閉塞を防止するため、官能基を構造中に含まない樹脂や熱可塑性エラストマー、上記軟化剤等の希釈剤と共に熔融混練を行うことが、さらに有効である。

【0040】架橋結合の種類を定性する方法としては、軟化剤成分及び抽出可能な相溶化助剤を溶媒で溶解除去した後の架橋体、または、さらに架橋体を膨潤させ顔料、染料を除去した共重合体に対し、赤外吸収スペクトル法、NMR法等分光学的に測定する方法等が採用される。以上、本発明の着色体組成物の調整・製法に関して詳細を述べたが、ブロック共重合体または水添ブロック共重合体への官能基の導入方法、着色方法、架橋方法等は上記の説明により何ら限定されるものではなく、本発明の着色体組成物が得られる限り、いかなる製法も用いることができることはいうまでもない。

【0041】本発明の着色体組成物は、組成物中のゲル含有率(Gel%)が60重量%以上であり、好ましくは70重量%以上であり、特に好ましくは80重量%以上である。本発明の着色体組成物のゲル含有率の上限は100重量%である。ゲル含有率が60重量%以上の場合には、本発明の着色体組成物は射出成形時の形状安定性、熱安定性が良好で、着色体組成物の周囲にあるマトリックス樹脂等への染顔料の拡散が実質上起こらず、このため、上記着色体組成物は熱可塑性樹脂用模倣剤として優れた効果を発揮する。

【0042】本発明の着色体組成物は、熱可塑性樹脂との熔融接着特性に優れ、特に、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂に対し良好な熔融接着性

を示す。また、この着色体組成物は100%以上の引張破断伸度を示し、さらに、本発明の着色体組成物は樹脂との良好な溶融接着性と変形能、形状復原性、伸度を示すので、上記のような熱可塑性樹脂と本発明の着色体組成物とを含有する着色熱可塑性樹脂組成物から得られる、装飾性を有する着色熱可塑性樹脂成形体は、従来の樹脂装飾化技術による着色樹脂成形体と比較し、引張伸度、アイゾッド衝撃強度、ダート衝撃強度等の機械的物性が極めて向上する。

【0043】さらに、本発明の着色体組成物を装飾剤として使用する場合、この着色体組成物は変形能と形状復原性に優れているため、金型のピンゲート内径より大きな装飾模様も成形可能であり、また、模様剤のせん断応力等による変形・破断が起こらず、成形体内の模様剤は本来のサイズを保つことが可能で、こうして従来の樹脂装飾化技術の問題を解決することができる。

【0044】上記した方法で得られる本発明の着色体組成物は、所望ならば、樹脂、熱可塑性エラストマー、可塑剤、油脂、界面活性剤、接着剤、有機溶剤、水溶液、滑剤等の希釈剤で希釈し、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ワニス等に着色しやすいように加工したものでよい。希釈剤を含有する本発明の着色体組成物は熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、熱硬化性樹脂の着色剤として特に好ましい。この場合、希釈剤は樹脂、熱可塑性エラストマー、可塑剤、油脂が好ましく、熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーがさらに好ましい。

【0045】着色体組成物の希釈剤として使用しうる熱可塑性樹脂は、一般の射出成形に使用できる熱可塑性樹脂であり、例えば、スチレン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等オレフィン重合体、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、塩化ビニル重合体または、その共重合体、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、液晶樹脂等の一般に射出成形に使用される熱可塑性樹脂が使用し得る。

【0046】また、希釈剤として使用しうる熱可塑性エラストマーには、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、PVC系熱可塑性エラストマー、その他、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、トランス1, 4-ポリイソブレン、アイオノマー等である。

【0047】また、希釈剤として使用しうる可塑剤には、通常の熱可塑性樹脂に流動性を付与することを目的に添加する可塑剤を広く用いることができ、例としては、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸一塩基酸エステル系可塑剤（例えば、ステア

リル酸亜鉛、ステアリル酸ナトリウム等）、二価アルコール系可塑剤、オキシ酸エステル系可塑剤、その他塩素化パラフィン、ジノニルナフタレン等が挙げられる。

【0048】また、希釈剤として使用できる熱硬化性樹脂の例としては、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ポリイミド、ポリ-p-ヒドロキシ安息香酸、ポリウレタン、マレイン酸樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0049】さらに、希釈剤として使用できる油脂の例としては、大豆油、ヤシ油、アマニ油、ヒマシ油、鯨油、硬化油、その他の脂肪酸およびそれらのエステル、高級アルコール、グリセリン化合物等が挙げられる。希釈剤としてスチレン系樹脂、またはスチレン系熱可塑性エラストマーを用いた場合には、本発明の着色体組成物の特性は特に良好である。

【0050】以上、着色体組成物に添加することのできる希釈剤について例示したが、これらを1種または2種以上混合して用いることができ、また、本発明の趣旨を逸脱しないかぎり上記以外の希釈剤も使用することができる。さらに、本発明の着色体組成物は、それぞれ別に製造した2種以上の着色体組成物の混合物であってもよい。希釈剤を含有する着色体組成物を製造する方法としては、本発明の着色体組成物に希釈剤を混合した後、押出機、ブラベンダー、ニーダー等を用い溶融混練する方法を採用でき、本発明で特に有効なものは押出機を用い溶融混練する方法である。

【0051】また、希釈剤を含有する着色体組成物のゲル含有率は10~80重量%が好ましく、この場合には、着色体組成物が形成する石目調等の装飾模様の形状安定性、熱安定性が向上し、顔料や染料が着色体組成物から周囲の熱可塑性樹脂等へ拡散することがなく、こうして、着色体組成物を熱可塑性樹脂等に添加後、成形加工すると好ましく装飾化された着色樹脂成形体が容易に得られる。希釈剤を含有する着色体組成物の更に好ましいゲル含有率は15~50重量%で、この場合にはさらに好ましい装飾化成形体得られる。

【0052】本発明の着色熱可塑性樹脂組成物に含まれる熱可塑性樹脂は、一般の射出成形に使用しうる熱可塑性樹脂であり、例えば、スチレン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等オレフィン重合体、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、塩化ビニル重合体、または、それらの共重合体、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、液晶樹脂等の一般に射出成形に使用される熱可塑性樹脂が使用しうる。これらの熱可塑性樹脂のうちではスチレン系樹脂が好ましい。

【0053】スチレン系樹脂とは、ポリスチレン樹脂、AS樹脂等と、樹脂相中にゴム相が島状に分布した、ゴム強化ポリスチレン、ABS樹脂、AAS樹脂（アクリレート・スチレン・アクリロニトリル樹脂）、MBS樹脂（メチルメタアクリレート・ブタジエン・スチレン樹脂）等である。

【0054】ゴム強化ポリスチレンとはスチレンを主体とした重合体の樹脂相中にポリブタジエン、SBR等のゴム相が島状に分散している樹脂であり、ABS樹脂とはスチレンとアクリロニトリルを主体とした共重合体の樹脂相中にポリブタジエン、SBR等のゴム相が島状に分散している樹脂であり、AAS樹脂とはスチレンとアクリロニトリルを主体とした共重合体の樹脂相中にアクリルゴムのゴム相が島状に分散している樹脂であり、MBS樹脂とはスチレンとメチルメタアクリレートとを主体とした共重合体からなる樹脂相中にポリブタジエンのゴム相が島状に分散している樹脂である。また、上記の樹脂は単独、又は混合して用いることができる。

【0055】本発明の着色熱可塑性樹脂組成物を製造する方法としては、本発明の着色体組成物の1種または2種以上を上記熱可塑性樹脂と混合する方法が採用できる。更に好ましい方法は本発明の着色体組成物の1種または2種以上を熱可塑性樹脂と混合した後、押出機、ブラベンダー、ニーダー等を用い熔融混練する方法であり、特に有効な方法は押出機を用い熔融混練する方法である。

【0056】本発明の着色熱可塑性樹脂組成物のゲル含有率が0.1～50重量%の場合には、良好で且つ安定した装飾模様を呈する着色熱可塑性樹脂成形体を得られ、ゲル含有率が0.5～30重量%の場合には、さらに好ましい装飾化樹脂成形体を得られる。

【0057】本発明の着色熱可塑性樹脂組成物は、通常のプラスチック成型用の射出成型機を用いて直接射出成形できる。また、本発明で得られる着色熱可塑性樹脂組成物と従来の樹脂組成物を混合し射出成形しても良好な模様を呈する外装部品等の成形体を得られる。本発明で得られる着色熱可塑性樹脂組成物の成型法は射出成形法に限定されず、圧縮成形法、中空成形法等その他のあらゆる公知の成形法で成型体を得ることができる。

【0058】ゲル含有率が0.1～50重量%の着色熱可塑性樹脂組成物より製造される本発明の着色熱可塑性樹脂成形体においては、着色体組成物が熱可塑性樹脂中に平均粒子径10～30000μmの粒子として分散し*

$$\text{ゲル含有量 (Gel\%)} = \frac{\text{抽出後乾燥重量 (g)}}{\text{組成物重量 (g)}} \times 100$$

【0063】(2) 斑点模様の判定：射出成形で得られた着色熱可塑性樹脂成形体（90mm×50mm×3mmの平板成形体）の斑点模様輪郭の明瞭さを目視で判定し、平均粒子径（円相当径の平均値）を画像処理装置

* ている。この着色熱可塑性樹脂成形体は、明瞭な石目調等の優れた装飾模様を呈し、模様の形状が安定で、且つ染料の拡散による斑点模様の輪郭の不明瞭化が実質的には皆無である。特に、用いる着色熱可塑性樹脂組成物のゲル含有率が0.5～30重量%の場合には、さらに好ましい装飾化成形体となる。

【0059】本発明の着色熱可塑性樹脂成形体は、その用途については限定されず、本発明の着色熱可塑性樹脂成形体は、例えば、電気機器、電子機器、OA機器、オーディオ製品、自動車、玩具、家具、洗面台、浴槽、便器、楽器の内外装部品等として好ましく使用できる。本発明の着色熱可塑性樹脂成形体は、エアコン外装部品、電気掃除機外装部品、テレビ外装部品、コンピューター外装部品、CRT外装部品、ファクシミリ外装部品、コピー機外装部品、電気冷蔵庫外装部品、電気洗濯機外装部品、ハンガー部品、ブランター、食器、楽器、便座、洗面台外装部品、家具等として特に好ましく使用できる。

【0060】さらに、本発明の着色体組成物と着色熱可塑性樹脂組成物には公知の添加剤を配合することができる。例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑材、可塑剤、難燃剤、離型剤等の添加剤、ガラス繊維、アスベスト、炭酸カルシウム、タルク、硫酸カルシウム、木粉等の強化材や充填物を任意に配合できる。

【0061】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲は以下の実施例になんら限定されるものではない。なお、実施例における各種の基本物性の評価は下記の方法で行った。

(1) ゲル含有率 (Gel%)：着色体組成物、着色熱可塑性樹脂組成物、着色熱可塑性樹脂成形体の重量（組成物重量）を測定し、次いで、この組成物を構成する希釈剤及び熱可塑性樹脂の溶媒、例えば、熱可塑性樹脂がスチレン系樹脂、アクリル樹脂、変性PPE樹脂等の場合はキシレン、オレフィン系樹脂、ポリアセタール樹脂の場合トリクロロベンゼン、ポリアミド樹脂等の場合はヘキサフロロイソプロパノール等の溶媒を用い24時間ソックスレー抽出法で溶解物の抽出を行う。残留物をアセトンで洗浄後、140℃で真空乾燥し、乾燥品の重量（抽出後乾燥重量）を測定し、下記式に従いゲル含有率(%)を求める。

【0062】

【式1】

【旭化成（株）社製IP-1000】を用い測定する。

【0064】(3) 落錐衝撃強度：デュボン式落錐衝撃試験法に従い測定する。即ち、まず、直径15.2mmの半球形状の凹所を有するテーブルに、凹所を覆うよう

に上記平板成形体をねかせる。重量 1 kg で樹脂成形体に接触する先端部分が直径 1/2 インチ (12.7 mm) の半球形状を有する鋼鉄錘を、テーブル上に置いた上記平板成形体の、テーブルの凹所に対応する部分に高さ H cm (鋼鉄錘の先端から成形体表面までの距離) より落下させ、50% の確率で亀裂が発生する際の衝撃強度 [H (kg · cm)] を求める。

【0065】(参考例 A) 水添ブロック共重合体の製法 (A-1) ; ポリブタジエン-ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量 35%、数平均分子量 166,000、分子量分布 1.04、ポリブタジエン部の 1,2-ビニル結合量 37% のスチレン-ブタジエン共重合エラストマーにつき、ポリブタジエン部を特公昭 63-4841 号公報 (米国特許第 4501857 号に対応) に記載の方法により水添し、ポリブタジエン部の水添率 99% の水添スチレン-ブタジエン共重合エラストマーを得る。

【0066】(A-2) ; ポリブタジエン-ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量 22%、数平均分子量 64,000、分子量分布 1.03、ポリブタジエン部の 1,2-ビニル結合量 55% のスチレン-ブタジエン共重合エラストマーを用いるほかは (A-1) と同様の手順を行い、ポリブタジエン部の水添率 98% の水添スチレン-ブタジエン共重合エラストマーを得る。

【0067】(参考例 B) 変性 (水添) ブロック共重合体の製法

(B-1) ; (A-1) で得られる水添ブロック共重合体 100 重量部あたり、無水マレイン酸 2.0 重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ (第 3 ブチルパーオキシ) ヘキサン 0.2 重量部を混合し、30 mm φ 径の二軸押出機にて 250℃ の温度で熔融混練して付加変性反応を行う。得られる変性水添ブロック共重合体は、重合体 100 重量部あたり 1.5 重量部の無水マレイン酸が付加したものである。

【0068】(B-2) ; (A-2) で得られる水添ブロック共重合体 100 重量部あたり、無水マレイン酸 2.5 重量部、ジクミルパーオキサイド 0.25 重量部を混合し、30 mm φ 径の二軸押出機にて 250℃ の温度で熔融混練して付加変性反応を行う。得られる変性水添ブロック共重合体は、重合体 100 重量部あたり 1.8 重量部の無水マレイン酸が付加したものである。

【0069】(B-3) ; (A-1) の原料であるポリブタジエン-ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有するブロック共重合体 100 重量部あたり、無水マレイン酸 2.0 重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ (第 3 ブチルパーオキシ) ヘキサン 0.2 重量部を混合し、30 mm φ 径の二軸押出機にて 250℃ の温度で熔融混練して付加変性反応を行う。得られる変性ブロック共重合体は、重合体 100 重量部あたり

1.7 重量部の無水マレイン酸が付加したものである。
【0070】(参考例 C) 着色変性 (水添) ブロック共重合体の製法

(C-1) ; (B-1) で得られる変性水添ブロック共重合体 100 重量部あたり、カーボンブラック粉末 1.0 重量部を混合し、30 mm φ 二軸押出機にて 220℃ で熔融混練着色する。得られる着色変性水添ブロック共重合体は黒色となる。

(C-2) ; (B-2) で得られる変性水添ブロック共重合体 100 重量部あたり、ベリレン系赤色染料 (スイス国チバガイギー社製 IRGAZIN Red BP T) 0.3 重量部を混合し、30 mm φ 二軸押出機にて 220℃ で熔融混練着色する。得られる着色変性水添ブロック共重合体は鮮やかな赤色となる。

【0071】(C-3) ; (B-1) で得られる変性水添ブロック共重合体 100 重量部あたり、アンスラキノン系黄色顔料 (チバガイギー社製 CROMOPHTAL Yellow AGR) 0.2 重量部を混合し、30 mm φ 二軸押出機にて 220℃ で熔融混練着色する。得られる着色変性水添ブロック共重合体は鮮やかな黄色となる。

(C-4) ; (B-1) で得られる変性水添ブロック共重合体 100 重量部あたり、酸化チタン系白色顔料 (英国 ICI 社製 TIOXIDE R-TC30PW 6) 2.0 重量部を混合し、30 mm φ 二軸押出機にて 220℃ で熔融混練着色する。得られる着色変性水添ブロック共重合体は白色となる。

【0072】(C-5) ; (B-3) で得られる変性ブロック共重合体 100 重量部あたり、アルミニウム粒子 (ダイヤ工業 (株) 製スーパーミラー SP-310) 5.0 重量部を混合し、30 mm φ 二軸押出機にて 220℃ で熔融混練着色する。得られる着色変性ブロック共重合体は灰色となる。

(C-6) ; (B-1) で得られる変性ブロック共重合体 100 重量部あたり、スチレン-無水マレイン酸 (重量比 92/8) 共重合体 100 重量部、カーボンブラック粉末 2.0 重量部を混合し、30 mm φ 二軸押出機にて 230℃ で熔融混練着色する。得られる着色変性ブロック共重合体は黒色となる。

【0073】(C-7) ; (B-1) で得られる変性ブロック共重合体 100 重量部あたり、スチレン-無水マレイン酸 (重量比 92/8) 共重合体 1500 重量部、カーボンブラック粉末 16.0 重量部を混合し、30 mm φ 二軸押出機にて 230℃ で熔融混練着色する。得られる着色変性ブロック共重合体は黒色となる。

(C-8) ; (B-1) で得られる変性ブロック共重合体 100 重量部あたり、スチレン-無水マレイン酸 (重量比 92/8) 共重合体 2500 重量部、カーボンブラック粉末 26.0 重量部を混合し、30 mm φ 二軸押出機にて 240℃ で熔融混練着色する。得られる着色

変性ブロック共重合体は黒色となる。

【0074】(C-9) ; (B-1) で得られる変性ブロック共重合体100重量部あたり、スチレン-アクリル酸-無水マレイン酸共重合体〔旭化成工業(株)製デルベツト980N〕100重量部、カーボンブラック粉末2.0重量部を混合し、30mmφ2軸押出機にて230℃で熔融混練着色する。得られる着色変性ブロック共重合体は黒色となる。

(C-10) ; (B-1) で得られる変性ブロック共重合体100重量部あたり、スチレン-アクリル酸-無水マレイン酸共重合体〔旭化成工業(株)製デルベツト980N〕2400重量部、カーボンブラック粉末25.0重量部を混合し、30mmφ2軸押出機にて230℃で熔融混練着色する。得られる着色変性ブロック共重合体は黒色となる。

【0075】(参考例D) 変性水添ブロック共重合体の架橋

(D-1) ; (B-2) で得られる変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、架橋剤(ジアミノポリエチレングリコール: 米国テキサコケミカル社製ジェファ-ミンEDR-148)3.0重量部、及びパラフィン系オイル〔出光興産(株)製ダイアナプロセスオイルPW-380〕20重量部を混合し、ブラベンダーを用いて220℃で熔融混練を行い(B-2)の架橋物を得る。

【0076】得られる架橋水添ブロック共重合体をキシレン中で6時間振とうし、溶解物の抽出を行い残留物に対し赤外吸収スペクトルの測定を行った。図1に(B-2)で得られる変性水添ブロック共重合体の赤外吸収スペクトル、図2に架橋水添ブロック共重合体の赤外吸収スペクトルを示す。図1には、付加した無水マレイン酸のC=O伸縮振動に由来する吸収帯(1778cm⁻¹)が見られる。図2では、架橋構造(イミド結合、アミド結合)のC=O伸縮振動に由来する吸収帯(1743cm⁻¹)が見られる。

【0077】(参考例E) 着色体組成物の製法

(E-1) ; (C-1) で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1, 4-ブタンジオール3.0重量部、及びポリスチレン〔旭化成工業(株)製旭化成ポリスチレン403R〕5重量部を混合し、ブラベンダーを用いて230℃で10分間熔融混練を行い着色体組成物を得る。

(E-2) ; (C-2) で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1, 4-ブタンジオール3.0重量部、及び高密度ポリエチレン〔旭化成工業(株)製サンテックHD-J311〕5重量部を混合し、ブラベンダーを用いて230℃で10分間熔融混練を行い着色体組成物を得る。

【0078】(E-3) ; (C-3) で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1, 4

-ブタンジオール3.0重量部、及び低密度ポリエチレン〔旭化成工業(株)製サンテックLD-M6525〕5重量部を混合し、ブラベンダーを用いて230℃で10分間熔融混練を行い着色体組成物を得る。

(E-4) ; (C-4) で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1, 4-ブタンジオール3.0重量部、及びポリプロピレン樹脂〔旭化成工業(株)製旭化成ポリプロ-M7546〕5重量部を混合し、ブラベンダーを用いて230℃で10分間熔融混練を行い着色体組成物を得る。

【0079】(E-5) ; (C-5) で得られる着色変性ブロック共重合体100重量部あたり、1, 4-ブタンジオール3.0重量部、及びアクリル樹脂〔旭化成工業(株)製デルベツト560F〕5重量部を混合し、ブラベンダーを用いて230℃で10分間熔融混練を行い着色体組成物を得る。

(E-6) ; (C-1) で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1, 4-ブタンジオール3.0重量部、及びABS樹脂〔旭化成工業(株)製スタイラックABS-121B〕5重量部を混合し、ブラベンダーを用いて250℃で10分間熔融混練を行い着色体組成物を得る。

(E-7) ; (C-1) で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1, 4-ブタンジオール3.0重量部、及びポリアセタール樹脂〔旭化成工業(株)製テナック4510〕5重量部を混合し、ブラベンダーを用いて200℃で10分間熔融混練を行い着色体組成物を得る。

【0080】(参考例F) 着色体組成物の製法

(F-1) ; (C-1) で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1, 4-ブタンジオール3.0重量部、及びポリスチレン〔旭化成工業(株)製旭化成ポリスチレン403R〕400重量部を混合し、30mmφ2軸押出機にて220℃で熔融混練を行い着色体組成物を得る。

(F-2) ; (C-2) で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1, 4-ブタンジオール3.0重量部、及び高密度ポリエチレン〔旭化成工業(株)製サンテックHD-J311〕400重量部を混合し、30mmφ2軸押出機にて200℃で熔融混練を行い着色体組成物を得る。

【0081】(F-3) ; (C-3) で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1, 4-ブタンジオール3.0重量部、及び低密度ポリエチレン〔旭化成工業(株)製サンテックLD-M6525〕400重量部を混合し、30mmφ2軸押出機にて200℃で熔融混練を行い着色体組成物を得る。

(F-4) ; (C-4) で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1, 4-ブタンジオール3.0重量部、及びポリプロピレン樹脂〔旭化成工業

(株)製旭化成ポリブローM7546)400重量部を混合し、30mmφ2軸押出機にて220℃で熔融混練を行い着色体組成物を得る。

【0082】(F-5)；(C-5)で得られる着色変性ブロック共重合体100重量部あたり、1,4-ブタンジオール3,0重量部、及びアクリル樹脂〔旭化成工業(株)製デルベツト560F)400重量部を混合し、30mmφ2軸押出機にて230℃で熔融混練を行い着色体組成物を得る。

(F-6)；(C-1)で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1,4-ブタンジオール3,0重量部、及びABS樹脂〔旭化成工業(株)製スタイラックABS-121B)400重量部を混合し、30mmφ2軸押出機にて240℃で熔融混練を行い着色体組成物を得る。

【0083】(F-7)；(C-1)で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1,4-ブタンジオール3,0重量部、及びポリアセタール樹脂〔旭化成工業(株)製テナック4510)400重量部を混合し、30mmφ2軸押出機にて200℃で熔融混練を行い着色体組成物を得る。

(F-8)～(F-10)；(C-6)～(C-8)で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1,4-ブタンジオール3,0重量部、及びポリスチレン〔旭化成工業(株)製旭化成ポリスチレン403R)400重量部を混合し、30mmφ2軸押出機にて230℃で熔融混練を行い着色体組成物を得る。

【0084】(F-11)～(F-12)；(C-9)～(C-10)で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、1,4-ブタンジオール3,0重量部、及びABS樹脂〔旭化成工業(株)製旭化成スタイラックABS-121B)400重量部を混合し、30mmφ2軸押出機を用い250℃で熔融混練を行い着色体組成物を得る。

【0085】(参考例G)熱可塑性樹脂組成物の製法(G-1)～(G-12)；(参考例F)の(F-1)～(F-12)で得られる着色体組成物100重量部あたり、(F-1)～(F-12)で用いたのと同様の希釈ポリマー1,900重量部を混合し、30mmφ2軸押出機で(F-1)～(F-12)と同様の押出温度で熔融混練を行い(G-1)～(G-12)の熱可塑性樹脂組成物を得る。

【0086】(参考例H)熱可塑性樹脂成形体の製法(H-1)～(H-12)；(参考例G)の(G-1)～(G-12)で得られる熱可塑性樹脂組成物を用いて射出成型を行なう。即ち、フィルムゲート金型(ゲートサイズ:0.9mm×2.0mm)と型締め圧100トンの射出成型機を用いて(F-1)～(F-12)の押出温度と同様の温度で射出成型を行い(H-1)～(H-12)の熱可塑性樹脂成形体(90mm×50mm×

3mm大の平板状成形体)を得る。

【0087】(参考例I)比較着色体組成物の製法(I-1)；下記のように、特開平2-103254号公報中の実施例B-1と同様の方法で着色体組成物を得る。即ち、o-クレゾールノボラックグリシジルエーテル化合物100重量部、フェノールホルムアルデヒド系ノボラック50重量部(硬化剤)、2-エチル、4-メチルイミダゾール1重量部(硬化促進剤)及びカーボンブラック0.1重量部を混合後、100℃で加熱混練硬化し、さらに170℃で15分間プレスしたものを粉碎・分級して平均粒子径300μmの硬化エポキシ樹脂着色体組成物を得る。

【0088】(I-2)；下記のように、特開平3-28148号公報中の実施例1と同様の方法で着色体組成物を得る。即ち、メチルメタクリレート100重量部、炭酸カルシウム150重量部、TMPT(トリメチロールプロパントリメタクリレート)1重量部、ベンゾイルパーオキサイド1重量部、カーボンブラック3重量部を混合後、80℃で加熱混練硬化したものを粉碎・分級して平均粒子径500μmの着色体組成物を得る。

【0089】(I-3)；下記のように、特開平3-200841号公報中の実施例1と同様の方法で着色体組成物を得る。即ち、ポリプロピレン系シラン架橋性ポリマー(三菱油化社製リンクロンXPM700B)100重量部に、プロピレンエチレンブロック共重合体(三菱油化社製三菱ポリブローBC3)100重量部、ジブチル錫ジラウレート1重量部とからなるマスターバッチ5重量部、ステアリン酸マグネシウム0.1重量部、ステアリン酸亜鉛0.1重量部、カーボンブラック0.3重量部を混合後、210℃で加熱混練する。得られたペレットを90℃の熱湯中に5時間浸漬することにより架橋したものを脱水後、粉碎・分級し、平均粒子径500μmの着色体組成物を得る。

【0090】(I-4)；スチレン-無水マレイン酸(重量比92/8)共重合体100重量部にカーボンブラック粉末1.0重量部を混合し、30mmφ2軸押出機を用い240℃で熔融混合着色する。得られる着色体100重量部に対し、1,4-ブタンジオール3重量部およびポリスチレン樹脂〔旭化成社製旭化成ポリスチレン403R)900重量部を混合し、30mmφ2軸押出機を用い240℃で熔融混合着色し、着色体組成物を得る。

【0091】(参考例J)熱可塑性樹脂組成物の製法(J-1)；(I-4)で得られる着色体組成物100重量部に対し、ポリスチレン樹脂〔旭化成社製旭化成ポリスチレン403R)1,900重量部を混合し、熱可塑性樹脂組成物を得る。

【0092】(実施例1～6及び比較例1～3)(C-1)で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部に対し、表1記載の架橋剤3.0重量部、ボ

リスチレン樹脂〔旭化成工業（株）製旭化成ポリスチレン-666〕5重量部を混合し、ブラベンダーを用い230℃で10分間熔融混練を行い着色体組成物を得る。得られた着色体組成物に対しゲル含有率（Gel%）を求める。また、この着色体組成物を液体窒素で冷凍した後粉碎したもの100重量部に上記ポリスチレン樹脂を10,000重量部添加し、参考例Hと同様の成型機とフィルムゲート金型（ゲートサイズ：0.9mm×2.＊

表 1

	架橋剤	Gel%	斑点模様	斑点粒子径 (μm)
実施例 1	1, 4-ブタンジオール	92	輪郭明瞭	350
実施例 2	1, 6-ヘキサジオール	89	輪郭明瞭	300
実施例 3	ヘキサメチレンジアミン	92	輪郭明瞭	480
実施例 4	ヘキサメチレンジイソシアネート	88	輪郭明瞭	430
実施例 5	エチレングリコールジグリシジルエーテル	68	輪郭明瞭	320
実施例 6	ジアミノポリエチレングリコール	88	輪郭明瞭	400
比較例 1	ブチルアルコール	0	混濁する	—
比較例 2	ヘキシルアミン	0	混濁する	—
比較例 3	アジピン酸	5	混濁する	—

【0094】（実施例7～8及び比較例4～6）（C-1）で得られる着色変性水添ブロック共重合体100重量部あたり、架橋剤として1, 4-ブタンジオールを用いる。実施例7、8でそれぞれ、1.0重量部及び6.0重量部、比較例4、5、6でそれぞれ、0.1重量部、0重量部及び200重量部を混合し、実施例1と同様の手法で、着色体組成物を得る。得られる着色体組成

＊0mm）を用いて220℃で射出成形を行い熱可塑性樹脂成形体（90mm×50mm×3mmの平板成形体）を得、斑点模様の判定を行う。表1から明らかなように、実施例1～6においては着色体組成物のゲル含有率は比較例1～3よりもはるかに大きい値を示し、成形体は輪郭が明瞭な斑点模様を示す。結果を表1に示す。

【0093】

【表1】

物に対し、実施例1と同様にゲル含有率（Gel%）を測定し、実施例1と同様にして熱可塑性樹脂成形体を作成し斑点模様の判定を行う。表2に実施例1を含め結果を示す。

【0095】

【表2】

表 2

	1,4-ブタンジオール 添加量 (重量部)	Gel%	斑点模様	斑点粒子径 (μm)
実施例 1	3.0	92	輪郭明瞭	350
実施例 7	1.0	94	輪郭明瞭	320
実施例 8	6.0	91	輪郭明瞭	380
比較例 4	0.1	0	輪郭 不明瞭	—
比較例 5	0	3	混濁する	—
比較例 6	200	10	混濁する	—

【0096】(実施例9～15) 参考例Eの(E-1)～(E-7)で得られる着色体組成物に対しゲル含有率(Gel%)を求め、さらに、着色体組成物各々100重量部に対し、それぞれ(E-1)～(E-7)で用いたのと同じ熱可塑性樹脂5000重量部と混合して熱可塑性樹脂組成物を得て、実施例1と同様にして熱可塑性*

*樹脂成形体を作成し、斑点模様の判定を行う。表3に結果を示す。表3から明らかなように、ゲル含有率は他の実施例と同様良好な値を示す。また、熱可塑性樹脂成形体はそれぞれ輪郭が明瞭な斑点模様を呈す。

【0097】

【表3】

表 3

	対応 参考例	熱可塑性樹脂	Gel%	斑点模様	斑点粒子径 (μm)
実施例 9	E-1	ポリスチレン 樹脂	89	輪郭明瞭	300
実施例 10	E-2	高密度 ポリエチレン	88	輪郭明瞭	280
実施例 11	E-3	低密度 ポリエチレン	91	輪郭明瞭	280
実施例 12	E-4	ポリプロピレ ン樹脂	88	輪郭明瞭	330
実施例 13	E-5	アクリル樹脂	89	輪郭明瞭	220
実施例 14	E-6	ABS樹脂	90	輪郭明瞭	220
実施例 15	E-7	ポリアセター ル樹脂	92	輪郭明瞭	360

【0098】(比較例7～12)表4に示すように、6種類の着色剤を別々に用いる。即ち、参考例(I-1)～(I-4)で得られる着色体組成物(比較例7～10)、アルミニウム粒子(日本防湿工業社製アストロフレック#40BL)(比較例11)及びマイカ粒子(メルク社製イリオジン163)(比較例12)のそれぞれの100重量部に対し、ポリスチレン樹脂(旭化成社製旭化成ポリスチレン403R)5000重量部を熔融混練してなる熱可塑性樹脂組成物に対し、ゲル含有率(G*

表 4

	着 色 剤	Ge1%	斑点模様	落錘衝撃強度 (kg・cm)
実施例9	本発明 着色体組成物	89	輪郭明瞭	65
比較例7	参考例(I-1)	86	輪郭明瞭	15
比較例8	参考例(I-2)	81	輪郭明瞭	10
比較例9	参考例(I-3)	55	輪郭 不明瞭	17
比較例 10	参考例(I-4)	91	輪郭明瞭	15
比較例 11	アルミニウム粒子	--	輪郭明	10
比較例 12	マイカ粒子	--	輪郭明	15

【0100】(実施例16～22)参考例Fの(F-1)～(F-7)で得られる着色体組成物に対しゲル含有率(Ge1%)を求める。さらに、各々の着色体組成物100重量部に対し、それぞれ(F-1)～(F-7)で用いたのと同じ熱可塑性樹脂500重量部を混合して熱可塑性樹脂組成物を調製し、実施例1と同様にし

*e1%)を求め、成形体について斑点模様の判定を行う。さらに、実施例9で得た樹脂成形体とともに落錘衝撃試験を行う。結果を表4に示す。比較例7～12は実施例9と比較し何れも落錘衝撃強度が大きく劣り、また、比較例9は着色体組成物よりマトリックス樹脂中に顔料が拡散し、輪郭が明瞭な斑点模様とならない。

【0099】

【表4】

て熱可塑性樹脂成形体を得る。表5に結果を示す。ゲル含有率は良好な値を示し、熱可塑性樹脂成形体は輪郭が明瞭な斑点模様を呈す。

【0101】

【表5】

表 5

	対応 参考例	熱可塑性樹脂	Ge1%	斑点模様	斑点粒子径 (μm)
実施例 16	F-1	ポリスチレン 樹脂	39.8	輪郭明瞭	310
実施例 17	F-2	高密度 ポリエチレン	19.8	輪郭明瞭	300
実施例 18	F-3	低密度 ポリエチレン	18.6	輪郭明瞭	270
実施例 19	F-4	ポリプロピレ ン樹脂	20.3	輪郭明瞭	300
実施例 20	F-5	アクリル樹脂	21.5	輪郭明瞭	230
実施例 21	F-6	ABS樹脂	42.9	輪郭明瞭	250
実施例 22	F-7	ポリアセター ル樹脂	19.6	輪郭明瞭	300

【0102】（実施例23～29）参考例Gの（G-1）～（G-7）で得られる熱可塑性樹脂組成物に対しゲル含有率（Ge1%）を求める。さらに、参考例Hの（H-1）～（H-7）で得られる熱可塑性樹脂成形体に対し、ゲル含有率、斑点模様の判定、平均粒子径の測

定を行う。表6に結果を示す。Ge1%は良好な値を示し、熱可塑性樹脂成形体は輪郭が明瞭な斑点模様を呈す。

【0103】

【表6】

	対応 参考例	熱可塑性樹脂 組成物 Gel%	熱可塑性樹脂 成形体 Gel%	斑点模様	斑点粒子径 (μm)
実施例 23	G-1 H-1	23.8	21.7	輪郭明瞭	310
実施例 24	G-2 H-2	1.05	0.98	輪郭明瞭	330
実施例 25	G-3 H-3	1.21	1.17	輪郭明瞭	210
実施例 26	G-4 H-4	1.03	0.98	輪郭明瞭	320
実施例 27	G-5 H-5	2.5	2.2	輪郭明瞭	300
実施例 28	G-6 H-6	25.4	24.7	輪郭明瞭	310
実施例 29	G-7 H-7	0.96	0.92	輪郭明瞭	240

【0104】（実施例30～32、比較例13～14）
実施例4の着色体組成物を液体窒素で冷凍した後粉碎したものの100重量部にポリスチレン樹脂（旭化成ポリスチレン403R）を5,000重量部添加した熱可塑性樹脂組成物（実施例30）、実施例16の熱可塑性樹脂組成物（実施例31）、実施例23の熱可塑性樹脂組成物（実施例32）、アルミニウム粒子〔日本防湿工業社製アストロフレーク#70BL（粒子径1mm×1mm）〕100重量部と上記ポリスチレン樹脂5000重量部を熔融混練してなる熱可塑性樹脂組成物（比較例13）、マイカ粒子〔レプコ社製マイカS20（粒子径700 μm ）〕100重量部と上記ポリスチレン樹脂50

00重量部を熔融混練してなる熱可塑性樹脂組成物（比較例14）を用い、成形条件はゲート径800 μm のピンゲート金型を用いる他は実施例1と同様にして平板状熱可塑性樹脂成形体を得る。表7から明らかなように本発明の着色体組成物を使用する場合は、熱可塑性樹脂成形体中の最大粒子径はゲート径より大きく、輪郭が明瞭な斑点模様を呈す。これに対し、比較例13ではアルミニウム粒子が変形し、また、比較例14ではマイカ粒子が粉碎し平均粒径が減少する。比較例13と14には、ゲート径より大きな粒子はない。

【0105】

〔表7〕

	着 色 剤	平均粒径 (μm)	最大粒径 (μm)	備 考
実施例 30	本発明 着色体組成物	320	1570	輪郭明瞭
実施例 31	本発明 着色体組成物	290	2010	輪郭明瞭
実施例 32	本発明 着色体組成物	300	1760	輪郭明瞭
比較例 13	アルミニウム粒子	370	520	アルミニウム の変形あり
比較例 14	マイカ粒子	350	610	粒子の粉砕が ある

【0106】（実施例33～35、比較例15～17） 20*7～12と同様にGe1%、斑点模様の判定及び落錘衝撃試験を行う。結果を実施例9と合わせて、表8に示す。比較例15、17は実施例9、33、34と比較し何れも落錘衝撃強度が大きく劣り、比較例16は実施例35と比較し落錘衝撃強度が大きく劣る。

【0107】
【表8】

表 8

	着色体組成物	Ge1%	斑点模様	落錘衝撃強度 ($\text{kg} \cdot \text{cm}$)
実施例 9	本発明 着色体組成物	21.5	輪郭明瞭	65
実施例 33	本発明 着色体組成物	22.2	輪郭明瞭	70
実施例 34	本発明 着色体組成物	20.8	輪郭明瞭	60
比較例 15	参考例 (H-10)	21.2	輪郭明瞭	20
比較例 16	参考例 (H-12)	21.4	輪郭明瞭	15
実施例 35	本発明 着色体組成物	22.3	輪郭明瞭	45
比較例 17	参考例 (I-4)	22.3	輪郭明瞭	15

【0108】

【発明の効果】本発明の着色体組成物より成る石目調等の装飾模様剤は射出成形時の形状安定性、熱安定性が良好である。また、着色体組成物の周囲にあるマトリックス樹脂等への染料の拡散がない。従って、本発明により、熱可塑性エラストマーを主な原料とする熱可塑性樹脂用模様剤を提供できるようになった。

【0109】また、本発明の着色体組成物は伸度、熱可塑性樹脂との熔融接着性に優れる。このため、本発明の着色熱可塑性樹脂成形体は従来技術と比較し、引張特性、衝撃強度等樹脂の重要な物性が極めて向上する。さらに、本発明の着色体組成物は変形能と形状復原性に優*

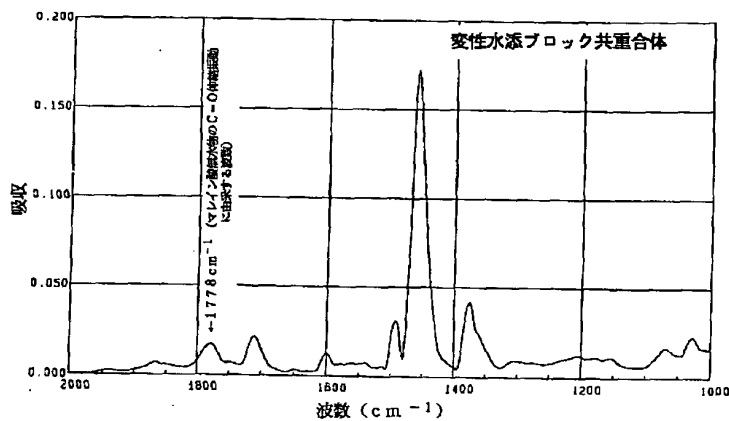
＊れる。このため、成形時に模様剤の粒子が破断せず、成形体内の斑点模様は模様剤粒子本来の大きさを保つ。また、射出成形機射出口内径より大きな粒子径の装飾剤を含む成形体も成形可能であり、従来技術では不可能な装飾模様を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】参考例Bの(B-2)で得られる変性水添ブロック共重合体の赤外吸収スペクトルを示す。

【図2】参考例Dにおいて上記(B-2)の変性水添ブロック共重合体を架橋することによって得られた架橋水添ブロック共重合体(D-1)の赤外吸収スペクトルを示す。

【図1】



【図2】

